

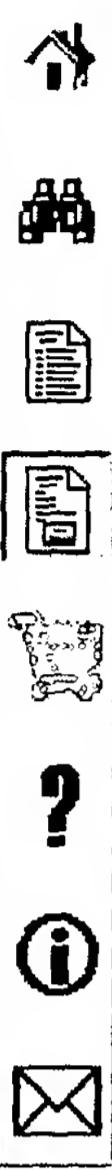


EP0945281

Biblio

Desc

Claims



Heat sensitive composition, lithographic printing plate using the same, and process for preparing a lithographic printing plate

Patent Number: EP0945281, A3

Publication date: 1999-09-29

Inventor(s): WATANABE YASUYUKI (JP); OE KOJI (JP); TASIRO NANSEI (JP); KOJIMA YASUHIKO (JP); SHIMIZU SHINJI (JP)

Applicant(s): DAINIPPON INK & CHEMICALS (JP)

Requested Patent: JP11268413

Application Number: EP19990105012 19990319

Priority Number (s): JP19980071825 19980320

IPC Classification: B41M5/26; B41C1/10; C08J3/07; C08J3/12

EC Classification: B41M5/26, C08J3/07, C08J3/12, B41C1/10A2, G03F1/00F3

Equivalents: US6218073

Cited Documents: EP0774364; EP0523992; EP0514145; EP0816920

Abstract

A heat-sensitive composition is disclosed which includes a substance which absorbs light and generates heat, an anionic self water-dispersible resin particle having an acid value of 10 to 300 and an average particle diameter of 0.005 to 15 μm , and a fluorine base surfactant. An original plate for a lithographic printing plate is disclosed which includes an ordinary negative- or positive-type PS plate having coated thereon the heat-sensitive composition. The original plate is image-wise exposed with high energy density light based on digital image information from a computer, subjected to first development with an aqueous alkali solution, flood exposure with active light, a second development with a developer for a negative or a positive, and post-treatment to obtain a printing plate.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-268413

(43)公開日 平成11年(1999)10月5日

(51)Int.Cl.⁶

B 41 M	5/26	識別記号
B 41 N	1/14	
G 03 F	7/00	5 0 3
	7/004	5 0 1
		5 0 5

F I		
B 41 M	5/26	S
B 41 N	1/14	
G 03 F	7/00	5 0 3
	7/004	5 0 1
		5 0 5

審査請求 未請求 請求項の数13 O.L (全 18 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号

特願平10-71825

(22)出願日

平成10年(1998)3月20日

(71)出願人 000002886

大日本インキ化学工業株式会社
東京都板橋区坂下3丁目35番58号

(72)発明者 清水 真司

群馬県館林市大街道1-9-14

(72)発明者 渡辺 泰之

千葉県千葉市花見川区瑞穂2-1-1-20
-1409

(72)発明者 児島 靖彦

埼玉県鴻巣市赤見台1-14-3-403

(72)発明者 小江 紘司

埼玉県北本市東間5-90

(74)代理人 弁理士 高橋 勝利

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 感熱性組成物およびそれを用いた平版印刷版原版および印刷刷版作製方法

(57)【要約】

【課題】 コンピューターからのデジタル画像情報を、
高エネルギー光を用いて直接書き込める平版印刷版原版
及びそれを用いた印刷刷版の作製方法を提供する。

【解決手段】 光を吸収し熱を発生する物質、酸価が1
0~300でかつ平均粒子径が0.005~15マイク
ロメートルのアニオン型自己分散性樹脂粒子及び
フッ素系界面活性剤を含有することを特徴とする感熱性組成物
を、通常のネガ型PS版又はポジ型PS版上に塗設して
平版印刷版原版を得、コンピューターからのデジタル画
像情報に基づく高エネルギー光による画像様露光、アル
カリ水溶液による第一現像、活性光線による全面露光、
ネガ用又はポジ用現像液による第二現像、及び後処理の
工程を行い印刷刷版を得る。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 光を吸収し熱を発生する物質、酸価が10～300でかつ平均粒子径が0.005～15マイクロメートルのアニオン型自己分散性樹脂粒子および弗素系界面活性剤を含有することを特徴とする感熱性組成物。

【請求項 2】 光を吸収し熱を発生する物質が、グラフト重合された顔料である請求項 1 に記載の感熱性組成物。

【請求項 3】 グラフト重合された顔料が、グラフト重合されたカーボンブラックである請求項 1 又は 2 に記載の感熱性組成物。

【請求項 4】 アニオン型自己分散性樹脂粒子が、アニオン型自己分散性樹脂を有機溶剤中に溶解又は分散させる第一工程と、前記溶解又は分散組成物を転相乳化することにより水媒体中に微小粒子を生成させる第二工程とから製造された微小粒子である請求項 1～3 のいずれかに記載の感熱性組成物。

【請求項 5】 アニオン型自己分散性樹脂粒子が、アニオン型自己分散性樹脂を有機溶剤中に溶解又は分散させる第一工程と、前記溶解又は分散組成物を転相乳化することにより水媒体中に微小粒子を生成させる第二工程と、有機溶剤及び過剰の水を除去する第三工程を経て製造された微粒子である請求項 1～3 のいずれかに記載の感熱性組成物。

【請求項 6】 アニオン型自己分散性樹脂粒子が、アニオン型自己分散性樹脂を有機溶剤中に溶解又は分散させる第一工程と、前記溶解又は分散組成物を転相乳化することにより水媒体中に微小粒子を生成させる第二工程と、有機溶剤及び過剰の水を除去する第三工程を経て製造されたものであって、該第二工程が、転相乳化後に、中和された酸基を逆中和させる工程を含むものである請求項 5 に記載の感熱性組成物。

【請求項 7】 アニオン型自己分散性樹脂が、カルボキシル基、磷酸基、スルホン酸基及び硫酸基よりなる群から選ばれる少なくとも 1 種の酸基を有する酸基含有重合性単量体類及び又は酸基含有重合性オリゴマー類を必須成分として用いて得られる共重合体である請求項 1～6 のいずれかに記載の感熱性組成物。

【請求項 8】 親水性表面を持つ支持体、ネガ型の感光性画像形成層及び請求項 1～7 のいずれかに記載の感熱性組成物層をこの順に有することを特徴とするポジ型平版印刷版原版。

【請求項 9】 親水性表面を持つ支持体、ポジ型の感光性画像形成層及び請求項 1～7 のいずれかに記載の感熱性組成物層をこの順に有することを特徴とするネガ型平版印刷版原版。

【請求項 10】 請求項 8 又は請求項 9 記載の平版印刷版原版に、高密度エネルギー光の画像様露光により照射部を溶融させて画像部を形成すると共に、非画像部は湿

式法により除去してマスク画像を形成させたポジ型又はネガ型平版印刷版原版。

【請求項 11】 感熱性組成物層の非画像部を少なくともアルカリ剤を含有するアルカリ性水溶液で除去してマスク画像を形成させた請求項 10 に記載のポジ型又はネガ型平版印刷版原版。

【請求項 12】 請求項 8 に記載のポジ型平版印刷版原版を用いて平版印刷刷版を得る方法であって、①高密度エネルギー光による画像様露光工程、②感熱性組成物層の非画像部を湿式法により除去してマスク画像を形成する工程、③活性光線の全面露光によりネガ型感光性画像形成層にマスク画像に基づく潜像画像を形成する工程、④ネガ型感光性画像形成層をネガ用の現像液を用いて現像処理し印刷刷版画像を形成する工程、⑤水洗、ガム引き、及び乾燥の各工程を有することを特徴とする平版印刷刷版作製方法。

【請求項 13】 請求項 9 に記載のネガ型平版印刷版原版を用いて平版印刷刷版を得る方法であって、①高密度エネルギー光による画像様露光工程、②感熱性組成物層の非画像部を湿式法により除去してマスク画像を形成する工程、③活性光線の全面露光によりポジ型感光性画像形成層にマスク画像に基づく潜像画像を形成する工程、④ポジ型感光性画像形成層をポジ用の現像液を用いて現像処理し印刷刷版画像を形成する工程、⑤水洗、ガム引き、及び乾燥の各工程を有することを特徴とする平版印刷刷版作製方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はオフセット印刷分野で使用される平版印刷版に關し、特にコンピューター等によるデジタル信号から直接製版できるいわゆるコンピュータツウプレート (C T P) 版として用いられるポジ型及びネガ型平版印刷版原版に関する。

【0002】

【従来の技術】従来コンピューターのデジタル信号から直接製版するシステムとしては、①電子写真法によるもの、②A r レーザーによる露光と後加熱によるもの、③近赤外から赤外のハイパワーレーザーによる露光と後加熱によるもの、④銀塩の拡散転写を利用したもの、⑤放電やレーザー光によりシリコーンゴム層を破壊することによるもの、⑥従来からの感光性画像形成層を持つ平版印刷版 (P S 版) の上にマスク層を設け、マスク層に画像形成し、全面露光、現像、後処理を経て印刷版を得るもの等が知られている。これら何れの方法においても、現時点ではそれぞれ一長一短があり更なる検討が続けられているのが現状であるが、その中で特に⑥の技術による版材は、高解像度の画像が得られること、大きい版にも対応できること、最終的に出来上がった刷版は従来の P S 版と全く同じであることから印刷に際して印刷オペレーターの経験的な慣れがあること等の理由から、従来

のフィルムと PS 版を使用した製版システムからコンピューターツウプレート (CTP) 版システムへ技術移行するに当たり、現場作業者からスムースに受け入れられる技術移行システムとして注目されている。

【0003】従来の PS 版上にマスク画像を形成させる方法としては、i) インクジェットによる書き込み法、ii) 感熱転写による方法、iii) 銀塩層を塗布し、銀塩層への画像様露光と湿式現像処理を経てマスク像を得る方法、iv) PS 版上に設けたマスク層をハイパワー・レーザー光により破壊して画像を形成する方法等が知られている。

【0004】この中で i) と ii) は高解像度が得られない、書き込み速度が遅い、iii) は高解像度が得られるが後処理が煩雑である等の問題がある。

【0005】iv) のレーザー光による破壊方法は、例えば特開昭50-113307号、同50-102401号、同50-158405号、同53-23705号、同53-33702号、同58-18290号、同60-83893号、同61-36750号等により公知の技術である。実用上の問題としては破壊跡が不揃いで高解像度が得難いこと、書き込み時に飛散や蒸発が起こり機器の汚染をまねくこと、通常 $800 \sim 1200 \text{ mJ/cm}^2$ の高エネルギーを必要とするため書き込み速度が遅くなり大きい版では書き込みに時間がかかること等の問題がある。又、通常高密度エネルギー光を用いて画像を形成させる場合にはパンディングと言う故障が発生する。パンディングとは、光源となるレーザー素子の出力パワーのバラツキや、線状にレーザーを走査させた場合に照射面内に於ける光強度分布の異なりが走査線と走査線の境界付近に現れバンド状の模様として認められる現象で、高密度エネルギー・レーザーにより直接印刷材料などに書き込みを行う場合には多発的に認められる。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は上記の問題点を解決するためになされたもので、第一の課題は、光エネルギー量として $150 \sim 200 \text{ mJ/cm}^2$ の極めて低エネルギー量の露光量により画像書き込み速度も早く、クリーンな処理可能な、高密度エネルギー光を用いて直接書き込みのできるポジ型及びネガ型の平版印刷版原版を提供することにある。本発明の第二の課題は、マスク形成後の全面露光工程に於いて緩和、均一化することにより、高密度エネルギー光により発生するパンディング等の故障のない、高品質の印刷版画像を得る平版印刷版原版を提供することにある。

【0007】又、本発明の第三の課題は、最終的に仕上がった印刷版が従来から使用している印刷版 (PS 版) と変わりなく、印刷に当たり印刷現場における熟練印刷工の経験が十分に生かされ、違和感なく取扱いのできる平版印刷版原版を提供することにある。更に、本発明の第四の課題は、コンピューター等のデジタル信号か

ら直接製版可能であり、更に現像処理の際、従来の処理装置が利用でき、印刷においても従来の印刷装置そのまま利用できる高密度エネルギー光書き込み型コンピューターツウプレート版である平版印刷版原版を提供することである。

【0008】本発明の第五の課題は、特別な安全光を必要とせず、通常の室内照明灯等の下で作業を行っても支障なく良好な印刷版を作製することが出来る、作業性の改善された平版印刷版原版を提供することである。本発明の第六の課題は、高密度エネルギー光を効率良く吸収して熱エネルギーに変換し、しかも結果として鮮鋭な高解像度の潜像が得られる、アニオン型自己分散性樹脂粒子を必須成分とする感熱性組成物を提供することである。

【0009】本発明の第七の課題は、感熱性組成物層に形成された潜像画像をアルカリ性水溶液で処理して鮮鋭なマスク画像を形成させるとともに、後工程としての感光性画像形成層の現像処理に際しては、感光性画像形成層の非画像部と同時に該マスク画像層が除去できる容易で安価な処理方法を提供することである。更に、本発明の第八の課題は、上述の課題を解決した本発明によるポジ型又はネガ型の平版印刷版原版を使用して、印刷に必要な解像度の高い良好な印刷版を作製でき得る印刷版作製方法を提供することである。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明は、感熱性組成物層への高密度エネルギー光による書き込み画像形成の機構として、いわゆる PS 版などに於ける光エネルギーとモノマーによる重合反応 (ネガ型 PS 版) あるいは光エネルギーによるポリマーの部分分解反応に伴う改質 (ポジ型 PS 版) の如き化学反応を利用した機構とは異なり、光エネルギーの吸収により発生した熱により画像部の樹脂粒子が相互に溶融・融着して潜像を形成し、その後この潜像を処理液を使用した湿式法により未変性の非画像部を溶解除去して現像する新しい方法を見出したことにより行われたもので、本発明によるマスク層の画像形成工程は物質の物理的な変化を利用した機構によるものであり、従来の技術とは全く異なる原理に基づく方法である。

【0011】即ち、上記課題を解決するための本発明の第一の構成は、「光を吸収し熱を発生する物質、酸価が $10 \sim 300$ でかつ平均粒径が $0.005 \sim 15$ マイクロメートルのアニオン型自己分散性樹脂粒子及び弗素系界面活性剤を主構成成分として含有することを特徴とする感熱性組成物」であり、第二の構成は「PS 版として公知の親水性表面を持つ支持体に塗設されたネガ型又はポジ型感光性画像形成層の上に、前記感熱性組成物層を設けたことを特徴とする平版印刷版原版」であり、第三の構成は「①高密度エネルギー光による画像様露光工程、②感熱性組成物層の非画像部を湿式法により除去し

てマスク画像を形成する工程（以下、第一現像と言う）、③活性光線の全面露光によりネガ型又はポジ型感光性画像形成層にマスク画像に基づく潜像画像を形成する工程、④ネガ型感光性画像形成層をネガ用の現像液を用いて現像処理し印刷刷版画像を形成する工程（以下、第二現像と言う）又はポジ型感光性画像形成層をポジ用の現像液を用いて現像処理し印刷刷版画像を形成する工程（同じく第二現像と言う）、⑤水洗、ガム引き、乾燥工程を有することを特徴とする平版印刷刷版作製方法」である。

【0012】

【発明の実施の形態】本発明は、通常のPS版の感光性画像形成層上に、高密度エネルギー光に対して極めて感度の高い感熱性組成物層を形成することを特徴とするが、以下に本発明の感熱性組成物層について詳細に説明する。

【0013】本発明においては、感熱性組成物層中に光を吸収し熱を発生する物質を含有することが必須であるが、このような物質として種々の顔料を用いることができる。又、同時に用いる顔料は、処理工程中における活性光線による全面露光時において、活性光線を十分に遮光して下層の感光性画像形成層に対するマスク作用を有するものでなくはならない。

【0014】この様な本発明に使用される顔料としては、市販の顔料及びカラーインデックス便覧、「最新顔料便覧」（日本顔料技術協会編、1977年刊）、「最新顔料応用技術」（CMC出版、1986年刊）、「印刷インキ技術」（CMC出版、1984年刊）等に記載されている顔料が利用できる。顔料の種類としては、黒色顔料、黄色顔料、オレンジ色顔料、褐色顔料、赤色顔料、紫色顔料、青色顔料、緑色顔料、蛍光顔料その他ポリマー結合色素等が挙げられる。具体的には、不溶性アゾ顔料、アゾレーキ顔料、縮合アゾ顔料、キレートアゾ顔料、フタロシアニン系顔料、アントラキノン系顔料、ペリレン及びペリノン系顔料、チオインジゴ系顔料、キナクリドン系顔料、ジオキサジン系顔料、イソインドリノン系顔料、キノフタロン系顔料、染め付けレーキ顔料、アジン顔料、ニトロソ顔料、ニトロ顔料、天然顔料、蛍光顔料、無機顔料、カーボンブラック等が使用できる。これら具体例の中でも特に近赤外線乃至赤外線レーザーを吸収して効率よく熱を発生し、活性光線に対する遮光性も良好で、しかも経済的にすぐれた物質としてカーボンブラックが好ましく用いられる。

【0015】これらの顔料は表面処理をせずに用いてもよく、また公知の表面処理を施して用いても良い。公知の表面処理方法としては、樹脂やワックスを表面コートする方法、界面活性剤を付着させる方法、反応性物質（たとえば、シランカップリング剤やエポキシ化合物、ポリイソシアネート等）を顔料表面に結合させる方法等を考えられる。これらの表面処理方法については、「金

属石鹼の性質と応用」（幸 房）、「最新顔料応用技術」（CMC出版、1986年刊）、「印刷インキ技術」（CMC出版、1984年刊）に記載されている。特に、本発明の感熱性組成物層に好ましく用いられるのは、グラフト重合により分散溶媒中への分散性を改良したグラフト化カーボンブラックである。

【0016】本発明に用いられるグラフト化カーボンブラックは、カーボンブラックの存在下で、重合開始剤を用いてビニルモノマーの重合を行い、系内で生成する成長ポリマー鎖を粒子表面で補足する方法、カーボンブラック表面へ導入した重合開始基からグラフト鎖を成長させる方法、カーボンブラック表面の官能基と反応性ポリマーとの反応による方法等により合成して用いることができ、今日では種々の官能基をもった分散性のよいグラフト化カーボンブラックが市販されており、それらを本発明に用いることが出来る。これらグラフト化カーボンブラックに関しては、「カーボンブラック便覧第3版、（カーボンブラック協会編）1995年、167頁」、「カーボンブラックの特性と最適配合および利用技術（技術情報協会）1997年、111頁」等に詳しく説明されており、いづれも本発明に好適に使用される。

【0017】グラフト化されたカーボンブラックの具体例としては、不飽和ポリエステルをカーボンブラックにグラフトした後各種ビニルモノマーとのラジカル重合を行ったもの、カーボンブラックとラウロイルペルオキシドとの反応により得られるC日一ペルオキシド基と各種ビニルモノマーとのラジカル重合反応物、アゾ基を導入したカーボンブラックと各種ビニルモノマーとのラジカル重合反応物、カーボンブラック表面に導入したアシリウムパークロレートとビニルモノマー、ラクトン、環状エーテル、環状アセタール等とのカチオン開環重合物、カーボンブラックに導入されたクロルメチル基と2-オキサゾリン類とのカチオン開環異性化重合反応物、カーボンブラックに導入されたベンジリウムパークロレートとビニルモノマー、ラクトン、及び環状エーテル等とのカチオングラフト重合物、カーボンブラックに導入されたカリウムカルボン酸基と β -プロピオラクトンのアニオン開環重合物、カーボンブラックに導入されたカリウムカルボン酸基とエポキシドと環状酸無水物とのアニオン開環交互共重合物、カーボンブラックノブチルリチウム複合体とメチルメタアクリレートやアクリロニトリルとのアニオングラフト重合物、カーボンブラックに導入されたアミノ基と α -アミノ酸-N-カルボン酸無水物との開環重合物、カーボンブラックの表面に導入された高反応性の官能基、例えば、イソシアナート基、アシルアジド基、アシルクロリド基、エポキシ基、クロロトリアジニル基、活性エステル基等とポリプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、シリコンジオール、シリコンジアミン及びポリエチレンイミン等とのグラフト重合物等を挙げることが出来る。

【0018】特にこれらグラフト重合されたカーボンブラックの内で、感熱性組成物層を形成する為に必要な塗工液中において酸価が10～300の樹脂粒子と混合して好適に分散し得るものとして、アニオン性基をグラフト重合物中に含有するものが挙げられる。その様なアニオン性基としては、磷酸基、スルホン基、硫酸基、カルボキシル基があり、特に好適にはカルボキシル基が挙げられる。この様な、アニオン性基として好ましいカルボキシル基をカーボンブラックのグラフト樹脂中に導入する方法の例について述べる。

【0019】カルボキシル基を有するビニル系グラフト重合体は、カルボキシル基を有する重合性モノマーを含有する重合性モノマー組成物をグラフト重合することによって、または予めカルボキシル基を有する重合性モノマーを含有する重合性モノマー組成物を共重合することによって得られた重合物をカーボンブラックにグラフトすることによって容易に製造することが出来る。カルボキシル基を有する重合性モノマーとしては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、フマル酸、イタコン酸、マレイン酸、マレイン酸モノブチル等のマレイン酸モノアルキル類、イタコン酸モノブチル等のイタコン酸モノアルキル類等が挙げられる。

【0020】その他、無水マレイン酸等の酸無水基を有する重合性モノマーをグラフト重合して得られる酸無水基含有グラフト重合体に、ブチルアルコール等のモノアルコールを付加する方法、水酸基を有する重合性モノマーをグラフト重合して得られる水酸基含有ビニル系グラフト重合体に、無水マレイン酸、無水フタル酸、無水トリメリット酸等の酸無水基含有化合物を付加する方法等によってもカルボキシル基を導入することが出来る。

【0021】カルボキシル基を有するポリエステル樹脂は、一塩基酸、二塩基酸、三官能以上の多塩基酸等のカルボキシル基を有する化合物と、ジオール、ポリオール等の水酸基を有する化合物とを適宜選択して、溶融法、溶剤法等の公知の方法により脱水縮合させてポリエステル樹脂を製造する際に、カルボキシル基が残存するよう反応すれば良い。カルボキシル基は、主に、ポリエステル樹脂を構成する二塩基酸又は多塩基酸等に由来する未反応のカルボキシル基である。得られたポリエステル樹脂をカーボンブラック反応性基にグラフトすることによって、カルボキシル基を有するポリエステル樹脂でグラフトされたカーボンブラックを得ることが出来る。

【0022】その他にポリエステル樹脂にカルボキシル基を導入する方法としては、水酸基を有する線状又は分歧ポリエステル樹脂に、例えば、無水マレイン酸、無水フタル酸、無水トリメリット酸等の酸無水基含有化合物を付加する方法、水酸基を有するポリエステル樹脂、好ましくは線状ポリエステル樹脂に、例えば無水ピロメリット酸等のテトラカルボン酸二無水物を反応した、カルボキル基を導入すると同時に鎖伸張する方法等も採用出

来る。

【0023】更に、ポリエステル樹脂によってグラフト化されたカーボンブラックに、前述したカルボキシル基を有する重合性モノマーを含む重合性モノマーを更にグラフト重合する方法によってもカルボキシル基を導入出来る。

【0024】カルボキシル基を有するポリウレタン樹脂によってグラフト化されたカーボンブラックは、カルボキシル基を導入する成分としてのジメチロールプロピオン酸等のカルボキシル基及び水酸基を併有する化合物を含有するポリオール成分と、ポリイソシアネート成分とを反応させることにより容易に製造出来る。

【0025】本発明に用いる顔料の粒径は、0.01～15マイクロメートルの範囲にあることが好ましく、より好ましくは0.05～5マイクロメートルである。

【0026】顔料の使用量は、感熱性組成物層の全固形分に対して、1～70重量%、更に好ましくは10～50重量%である。添加量が1重量%より少ない場合には、光を吸収して熱を発生しても共存する樹脂を溶融するのに十分な熱量とならず、添加量が70重量%より多い場合は、発生する熱量が多すぎて燃焼や破壊等の現象が起き、画像を形成するのに適当な溶融潜像を形成することが困難である。

【0027】本発明の感熱性組成物層を構成する必須成分としての、酸価が10～300でかつ平均粒子径が0.005～15マイクロメートルのアニオン型自己水分散性樹脂粒子について説明する。

【0028】本発明の感熱性組成物層における樹脂材料の役割としては、まず高密度エネルギー光の照射を受けた顔料が光エネルギーを熱エネルギーに変換し、発生した熱により樹脂粒子が熱的に溶融・融着して変性し、例えば下層の感光性画像形成層との接着性が大きく変化するとか、感熱性組成物層の湿式法による除去（第一現像）に際して樹脂粒子の熱変性によりアルカリ性水溶液に対する溶解度が著しく低下するものである。この時、樹脂粒子自身が熱変性により大きく性質を変える必要はない、熱変性によって分散している顔料を包み込み感熱性組成物層として熱変性を行えば良いことである。この熱変性を効率良く行わせるには、樹脂粒子の平均粒子サイズが0.005～15マイクロメートルである必要がある。すなわち、粒子サイズが15マイクロメートルよりも大きい場合には、発生した熱を受けた樹脂粒子が溶融・融着するには十分ではなく、粒子サイズが0.005マイクロメートルよりも小さい場合には実質的に実用化に当たって経済的ではない。又、本発明の平版印刷版原版は画像処理を行うことを目的として使用されるものであり、あまり粒子サイズの大きい樹脂粒子、すなわち15マイクロメートルよりも大きい粒子を使用するのは画像処理における解像度が低下してしまうと言う別の問題もある。又、樹脂粒子の粒度分布に関しては、粒度分布が

狭い程受熱作用に基づく熱融着反応分布がシャープであり、それだけ形成される熱画像の解像度が上がり好ましい。

【0029】一方、感熱性組成物層の非画像部は、第一現像処理中において用いるアルカリ性水溶液が下層のネガ型又はポジ型PS版を浸食しない程度のアルカリ度で十分に除去される必要があり、この第一現像における非画像部の除去を効率よく行わせるには、樹脂粒子がアルカリ水溶液に可溶なアニオン性基を持つことが好ましい。アニオン性基としては、カルボキシル基、磷酸基、スルホン酸基及び硫酸基等があるが、特に好適に用いられるのはカルボキシル基である。樹脂粒子中に必要なカルボキシル基量は、樹脂1gを中和するのに必要なKOHmg数量で表された酸価で表すことができ、本発明に使用される樹脂粒子は酸価が10~300である必要がある。酸価が10未満の場合には、第一現像液による溶解現像が十分ではなく、酸価が300を越える場合には塗工に際して粘度が高くなること、印刷版原版の保存に際し保存安定性が悪くなること等の不都合が生じる。

【0030】従って、感熱性組成物層の樹脂粒子に求められる特性としては、塗布溶液中に顔料成分とよく均一に分散し、乾燥後は安定な塗膜を形成し、熱変性に当たっては上記の如き作用を發揮し得るものであり、このような特性を持った樹脂粒子として、酸価が10~300でかつ平均粒子径が0.005~15マイクロメートルの樹脂粒子で粒度分布の狭いものを挙げることが出来る。

【0031】更に本発明における平版印刷版原版の製造工程において、感熱性組成物層の塗布溶液がネガ型又はポジ型PS版上に塗布され、その後乾燥工程において乾燥されるが、この乾燥工程において効率よく実用的に乾燥されしかも樹脂粒子が融解等の熱変性を起こさないことが望ましい。このためには本発明の樹脂粒子のガラス転移温度が50°C以上であることが好ましい。50°C未満の温度で樹脂粒子の熱変性を伴うことなしに乾燥することも可能ではあるが、この様な場合には乾燥効率が悪く実用的ではない。

【0032】次に本発明の感熱性組成物層に用いる樹脂粒子を得るための方法について述べる。微小樹脂粒子を製造する方法としては、従来、粉碎法、懸濁重合法、乳化重合法および転相乳化法が知られているが、粉碎法による方法では微小樹脂粒子を製造するには多大の粉碎エネルギーを要するとか、実際上1マイクロメートル以下の微粒子を精度良く得ることは困難であること、得られる微粒子が不定形であるため混合・分散に当たって不都合が生じるなど、本発明の感熱性組成物層に用いる微小樹脂粒子の製造方法としては不適当である。又、懸濁重合法による方法では、やはり実際上1マイクロメートル以下の微小樹脂粒子を得ることが困難であること、懸濁重合に用いた懸濁安定剤が粒子表面に残留して除去が困

難であり、感熱性組成物層に添加した場合に感熱特性に悪影響を与えること、PS版上への塗布時にハジキが生じること等の理由から不適当である。又、乳化重合法によれば、粒子サイズに限れば本発明の微小樹脂粒子作製方法として採用出来得るが、生成した樹脂粒子表面に存在する乳化安定剤を除去することが困難で感熱性組成物層に添加した場合に感熱特性に悪影響を与えること、PS版上への塗布時にハジキが生じること等の理由で好ましくない。

【0033】一方、転相乳化法は、特開平3-221137号や特開平5-66600号に記述されているように、水不溶性の液体及び／又は固体物質から成る微小樹脂粒子を製造する際に、水媒体の作用下で、平均粒子径が数マイクロメートル以下の水準に自己分散する分散能を有するいわゆる自己分散性樹脂類を用いて微小樹脂粒子を形成させる方法で、実質的に乳化と転相を同時にを行う方法である。この転相乳化法によれば、特別の分散安定剤、特別の機器を必要とせず微小樹脂粒子が得られ、懸濁重合法や乳化重合法では製造の難しいポリエステル樹脂を主成分とする微小な樹脂粒子を製造できる特徴を有しており、本発明による感熱性組成物層に用いる微小樹脂粒子を製造する方法として最も優れた方法である。

【0034】即ち、本発明はまず感熱性組成物層に好適に用いられる酸価が10~300、平均粒子径が0.005~15マイクロメートルのアニオン型自己分散性樹脂粒子を提供するものであり、該粒子がアニオン型自己分散性樹脂を有機溶媒中に溶解又は分散させる第一工程と、前記溶解又は分散された組成物を転相乳化することにより水媒体中に微小粒子を生成させる第二工程と、必要に応じ有機溶剤及び過剰の水を除去する第三工程を経て製造された製造方法をも合わせ提供するものである。

【0035】本発明のアニオン型自己分散性樹脂における親水基となる酸基は、化学結合を通して樹脂中に導入されており、この酸基が有機塩基もしくは無機塩基により中和されることで水媒体中でアニオンとなり、親水性を呈する。このような酸基としては具体的には、カルボキシル基、磷酸基、スルホン酸基又は硫酸基等を挙げることが出来る。このような酸基を有する樹脂を有機溶剤に溶解した有機連続相(○相)に、塩基を加えて中和した後、水媒体(W相)を投入することによって、W/OからO/Wへの、樹脂の相変換(いわゆる転相乳化)が行われて不連続相化し、樹脂が水媒体中に微小の粒子となって分散安定化される。こうした特性を有する樹脂が、本発明のアニオン型自己分散性樹脂である。

【0036】従って、本発明においては、アニオン型自己分散性樹脂が感熱性組成物層を構成する微小樹脂粒子となる。本発明に用いられる当該樹脂としては、酸基を有する重合性単量体類と、この酸基含有重合性単量体

類以外の重合性単量体類とを、重合開始剤の存在下に、共重合させて得られるものを挙げることが出来る。こうした酸基含有重合性単量体類の具体例としては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸モノブチル、マレイン酸モノブチル、アシッドホスホオキシエチルメタクリレート、アシッドホスホオキシプロピルメタクリレート、3-クロロ-2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸または2-スルホエチルメタクリレート等を挙げることが出来る。

【0037】酸基含有重合性単量体類以外の重合性単量体類としては、例えば、ステレン、ビニルトルエン、2-メチルスチレン、*t*-ブチルスチレンもしくはクロロスチレン等のスチレン系モノマー（芳香族ビニルモノマー）類：アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸*n*-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸*n*-アミル、アクリル酸イソアミル、アクリル酸*n*-ヘキシル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸*n*-オクチル、アクリル酸デシル又はアクリル酸ドデシル等の各種アクリル酸エステル類：メタアクリル酸メチル、メタアクリル酸エチル、メタアクリル酸イソプロピル、メタアクリル酸*n*-ブチル、メタアクリル酸イソブチル、メタアクリル酸*n*-アミル、メタアクリル酸*n*-ヘキシル、メタアクリル酸2-エチルヘキシル、メタアクリル酸*n*-オクチル、メタアクリル酸デシル又はメタアクリル酸ドデシル等の各種メタアクリル酸エステル類：アクリル酸ヒドロキシエチル又はメタアクリル酸ヒドロキシプロピル等の各種ヒドロキシル基含有モノマー類：N-メチロール（メタ）アクリルアミド又はN-ブロキシ（メタ）アクリルアミド等の各種N-置換（メタ）アクリル系モノマー類を挙げることが出来る。

【0038】以上のモノマーの組み合わせにより導かれる共重合体は、場合によっては、重合性単量体類と重合性不飽和基含有オリゴマーとの共重合体であってよい。更に係る重合性不飽和基含有オリゴマー中に酸基を有するものを使用してもよい。このような重合性不飽和基含有オリゴマーとしては、例えば、ビニル変性ポリエステル、ビニル変性ウレタン又はビニル変性エポキシ化合物等を挙げることが出来る。具体例としては、無水マレイン酸、フマル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、エンドメチレンテトラヒドロ無水マレイン酸、 α -テルビネン無水マレイン酸付加物、トリオールのモノアリルエーテル、ペンタエリスリットジアリルエーテルもしくはアリルグリシジルエーテル等の各種化合物の重縮合乃至は付加により重合性不飽和結合（ビニル基）が導入される。

【0039】更に、ポリエステル中に酸基を導入せしめるには、例えば、フタル酸の如き二塩基酸を過剰に用いることが出来、それによって末端にカルボキシル基を有

するものが得られる。或いは、無水トリメリット酸の使用によって、主鎖中に酸基を有するものが得られる。

【0040】又、上記したビニル変性ウレタンとしては、例えば、グリセリンモノアリルエーテル又は1,2-結合を含むブタジエンポリオールの如き、各種のポリオールとジイソシアネートとの付加重合等により得られる。或いは、末端にイソシアネート基を有するウレタンと水酸基含有重合性単量体類との付加反応等によつてもビニル結合が導入される。又、ジメチロールプロピオン酸等をポリオール成分として加えることによつても、ポリウレタン中に酸成分を導入することが出来る。

【0041】ポリエチレングリコールのモノメタクリレートとしては、例えば、ポリオキシエチレン鎖の平均分子量が1,000～4,000の範囲のものを挙げることが出来る。

【0042】又、ビニル変性エポキシ化合物としては、例えば、エポキシ樹脂の末端エポキシ基とアクリル酸又はメタクリル酸のカルボキシル基とを反応させたもの等を挙げることが出来る。

【0043】更に、カルボキシル基含有ビニル共重合体に、グリシル基含有重合性単量体を付加させた重合性ビニル基を有する重合性単量体類のオリゴマーが得られる。ここで用いられる重合性単量体類は、前掲したものの中から選ばれる。

【0044】その他に、マクロモノマーとして市販されている、例えば、東亜合成化学工業（製）の、末端ビニル変性のオリゴマーも又、使用することが出来る。言うまでもなく、重合性ビニル基を有するオリゴマーであれば、上述した種類や方法に限定されるものではない。

【0045】これら共重合体を得るための重合には、通常嫌気下で重合開始剤を用いて行われる。重合開始剤としては、通常の公知のものが使用できるが、代表的な具体例を挙げれば、例えば、過酸化ベンゾイル、ジ-*t*-ブチルペルオキシド、クメンヒドロペルオキシド、*t*-ブチルペルオキシド、又は2-エチルヘキサノエート等の各種過酸化物；又はアゾビスイソブチロニトリル又はアゾビスイソバレロニトリル等の各種アゾ化合物を挙げることが出来る。

【0046】反応溶剤としては、例えば、トルエン、キシレン、ベンゼン等の芳香族炭化水素化合物類；メタノール、エタノール、プロパノール又はブタノール等の各種アルコール類；セロソルブ又はカルビトール等の各種エーテルアルコール類；アセトン、メチルエチルケトン又はメチルイソブチルケトン等の各種ケトン類；酢酸エチル、酢酸ブチル等の各種エステル類；ブチルセロソルブアセテート等の各種エーテルエステル類等々の有機溶剤を使用することが出来る。

【0047】好ましくは、後述する第二工程に於いて相転移が容易に起こり、第三工程において、容易に脱溶剤され得るアセトン、メチルエチルケトン又は酢酸エチル

等の、いわゆる低沸点有機溶剤の使用が適切である。

【0048】重合条件は、通常、50～150℃の温度範囲内で、窒素雰囲気下で行われるが、勿論、これのみに限られたものではない。得られる共重合体の酸基の量としては、酸価として10～300、好ましくは15～200、更に好ましくは20～150が適切である。

【0049】又、酸基を含む共重合体は、微小樹脂粒子として充分な堅さを保持する必要から、ある程度以上の分子量を有するものが好ましく、通常、3,000～100,000の範囲の数平均分子量、好ましくは5,000～50,000の範囲の数平均分子量である。分子量が3,000より小さいものは、粒子強度が弱くて感熱性組成物層の物理的強度が充分とならず、一方分子量が100,000よりも大きい場合には、転相乳化時に於ける増粘の度合いが大きくなり、その結果、粒径のコントロールが難しくなること、粒径の分布が広くなること等の影響があり、何れの場合も好ましくない。

【0050】又、乾燥時の融着、あるいは、高温環境下でのブロッキングなどを防止するため、本発明によるアニオン型自己分散性樹脂のガラス転移温度としては50℃以上が適切である。

【0051】以上の樹脂の他にも、本発明で用いられる当該アニオン型自己分散性樹脂としては、ウレタン樹脂、例えば、特公平1-287183号公報に示されたウレタン樹脂ディスパージョン、エポキシ樹脂、例えば、特開昭53-1228号、同55-3481号又は同55-9433号に記述されるような各種のエポキシ化合物を挙げることが出来る。

【0052】本発明のアニオン型自己分散性樹脂粒子の調整方法としては、まず、第一工程として、上述のアニオン型自己分散性樹脂を有機溶剤に溶解又は分散させることである。この方法としては、通常の攪拌機器を使用することが出来る。必要に応じ加熱、加温して溶解ないし分散を加速させることも可能である。

【0053】第二工程は、有機溶剤に溶解または分散させたアニオン型自己分散性樹脂を塩基で中和した後に、水媒体中への転相乳化を行う段階である。有機溶剤に溶解又は分散されたアニオン型自己分散性樹脂は、塩基で中和された後に、水媒体を加えていくことによって、W/OからO/Wへの樹脂相の変換が瞬時に行われ、水媒体中に樹脂粒子が生成する。従来の重合法では、まず粗微粒子単位粒子の形成化、すなわち未だ樹脂とはなっていないが、重合反応により樹脂微粒子となり得るような単位の粒子（多くは液状）と、引き続いて樹脂微粒子の形成化（重合反応）との二つの工程から成るものであり、それぞれが独立した形の別々の工程として実行されていた。これに対し、本発明においては、上記工程が区別されることもなく、自己分散性樹脂の転相乳化を利用することで、全く同時に、かつ全く瞬時に進行すると言う点に特徴がある。

【0054】第二工程で使用する塩基としては、無機の塩基性化合物として、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム等のアルカリ金属塩類、及びそれらの炭酸塩、それらの酢酸塩等、及びアンモニア等が挙げられる。有機の塩基性化合物としては、例えば、メチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、エチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン等のアルキルアミン類、ジエタノールアミン等のアルカノールアミン類等を使用することが出来る。塩基性化合物はそのまま用いてもよいが、通常は水溶液の形態として用いる。

【0055】次いで、本発明における第二工程には、微小樹脂粒子の形成に加え、もう一つの重要な因子となる粒径のコントロールが含まれる。基本的にはアニオン型自己分散性樹脂中に含まれる酸基を中和する塩基の量でコントロールされる。本発明の方法においては、適宜、塩基による中和量（中和に要する塩基の量）を酸基の10～100モル%の範囲内で変化させることによって、サブミクロン（1マイクロメートル未満）から30マイクロメートルまでの粒径のものを、任意に得ることが出来る。この粒径のコントロールの容易さもまた、本発明の一つの特徴となるものである。しかも、実質的に水媒体中の粒子化は転相乳化と言う樹脂の自己分散能を利用しているために、各種の溶剤と溶質とが均一に混合される程度のシェアをかけていれば、何ら特別の手段を講じることなく、正規分布を為す微小樹脂粒子が得られる。

【0056】第二工程における転相乳化に用いることのできる機器としては、公知慣用の攪拌機が使用できる。特に、粒子径をサブミクロン以下に制御する場合は、乳化分散機等の使用がより好ましい。例えば、一般的に高速剪断タービン型分散機といわれるもので、ホモミクサー（特殊機化工業社製）、ディスパー（特殊機化工業社製）、ウルトラ・タラックス（ドイツ）、ケディミル（アメリカ）、シャーフロー（アメリカ）、シルバーソンミキサー（イギリス）、ハレルホモジナイザー（ドイツ）等が挙げられる。また、スラッシュヤー（三井鉱山株式会社製）やキャビトロン（株式会社ユーロテック製）のような高回転するローターとそれに噛み合うステータによる連続乳化分散機、マイクロフルイダイザ（みづほ工業株式会社製）、マイクロホモジナイザー（みづほ工業株式会社製）、マントン・ゴーリンホモジナイザー（ゴーリン社製）やナノマイザー（ナノマイザー株式会社製）のような特殊形状のチャンバーとポンプの供給エネルギーとの相互作用による乳化分散機、スタティックミキサー（ノリタケカンパニー製）のような駆動部のない静止型管内連続混合器が挙げられる。

【0057】ここで、転相までのシェアが弱すぎると、粒度分布が広がる傾向が見られる。又、シェアが過度に強すぎると、生成した粒子が破壊され、凝集物や極めて

微細なる粒子が生じ、ひいては分布が広がる。しかしこのような場合でも、本発明による微粒子は正規分布をして得られるものである処から、粒度分布をさらに揃えるためには、分級するとしても一部に限って分級すればよい。かくて分級された微小樹脂粒子は、第一工程に戻し、有機溶剤に再溶解または再分散することで再利用することが可能である。

【0058】本発明の微小樹脂粒子は、通常は水分散体としてそのまま用いるが、水媒体を除き、粉末状のドライ樹脂微粒子とすることも勿論可能である。

【0059】第三工程は、有機溶剤や水媒体を除き、粉末状のドライ微小樹脂粒子を得るものである。第二工程で得られた微小樹脂粒子は、水媒体中に分散しているために、まず、吸引濾過により、樹脂粒子のウェットケーキを得た後、ジェットミル等で乾燥を行うか、あるいはスプレードライヤー等の公知慣用の方法により、粉末状の微小樹脂粒子を得ることが出来る。

【0060】本発明による粉末状の微小樹脂粒子を得る場合、酸基（特に塩基で中和された酸基）が表面を覆っているため、場合によっては粒子間の相互作用によつて、乾燥工程で凝集し融着する傾向が見られる。このような問題は、第二工程で微小樹脂粒子化を終了した後、無機酸乃至は有機酸によって逆中和させ、酸に戻すことによって解決される。すなわち、こうした逆中和による酸へのバック化で、水媒体中の安定性を失わせ、それによって水媒体との分離を容易にし、しかも粒子間の相互作用を失わせ、それによって、乾燥中の融着を防ぐ。この場合、濾過法又はスプレードライ法等の、公知慣用の技術によって乾燥された微小樹脂粒子は凝集も融着も全く認められない。

【0061】以上の様にして得られた転相乳化法による樹脂粒子は、感熱性組成物層における樹脂粒子の組成比として、20～90重量%で用いられ、好ましくは30～70重量%が用いられる。樹脂粒子の組成比が20重量%より少ない場合には、熱変性による物理的特性の変化が過剰となり画像部の品質に問題が生じることになり、組成比が90重量%を越える場合には熱変性による物理的特性変化が十分ではなく第一現像における現像性等に問題が生じる。

【0062】本発明の感熱性組成物層には、弗素系界面活性剤が添加される。弗素系界面活性剤の作用としては、感熱性組成物層塗布液をPS版表面の感光性画像形成層上に塗布するに際して、塗布品質を向上させるレベリング剤としての作用が第一に挙げられる。弗素系界面活性剤を添加する第二の効果は、感熱性組成物層の塗布液において、含有される樹脂粒子やカーボンブラック等の粒子相互間の作用に基づく凝集力を中和し、分散性を高める作用が考えられ、さらに第三の作用として感熱性組成物層の塗布乾燥後感熱性組成物層とネガ型又はポジ型感光性画像形成層間の接着性に作用して感熱性組成物

層の剥離除去性に影響させることができ、また第四の作用としては第一現像及びノ又は第二現像において感熱性組成物層の現像液への溶解性に作用すること等が考えられる。

【0063】弗素系界面活性剤の具体例としては、パーカルオロアルキル基含有カルボン酸塩、パーカルオロアルキル基含有スルホン酸塩、パーカルオロアルキル基含有硫酸エステル塩、パーカルオロアルキル基含有磷酸塩等のアニオン性弗素系界面活性剤、パーカルオロアルキル基含有アミン塩、パーカルオロアルキル基含有4級アソニウム塩等のカチオン性弗素系界面活性剤、パーカルオロアルキル基含有カルボキシベタイン、パーカルオロアルキル基含有アミノカルボン酸塩等の両性弗素系界面活性剤、パーカルオロアルキル基含有オリゴマー、パーカルオロアルキル基含有ポリマー、パーカルオロアルキル基含有スルホンアミドポリエチレングリコール付加物等のノニオン性弗素系界面活性剤等を挙げることが出来る。

【0064】これら弗素系界面活性剤の使用は単独で用いても、2種以上を併用しても良い。又、本発明の感熱性組成物層中への弗素系界面活性剤の添加量は、感熱性組成物層固形分に対して0.001～20重量%であり、好ましくは0.01～10重量%である。0.001重量%より少ない場合には、感熱性組成物層塗布液のPS版上への塗布に際して十分なレベリング効果が得られない。又、20重量%を越えて添加した場合には、感熱性組成物層が全て剥離してしまう等の第一現像に於ける現像性に問題が生じてしまう。

【0065】本発明の感熱性組成物層をネガ型又はポジ型PS版の感光性画像形成層上に設けるには、ネガ型又はポジ型PS版の感光性画像形成層上に感熱性組成物層塗布液を塗布し乾燥することにより作製することができる。感熱性組成物層塗布液の作製には、一例を示せば、まず、顔料を水又は水と有機溶剤の混合溶媒に分散させることである。分散機としては、超音波分散機、サンドミル、アトライター、バーレミル、スーパーミル、ボーリミル、インペラー、デスパーザー、KDミル、コロイドミル、ダイナトロン、3本ロールミル、加圧ニーダー等がある。又この時使用される有機溶剤は、水と均一に溶解し得る低沸点の有機溶剤であって、具体的には、メタノール、エタノール、イソプロパノール、n-ブロブノール、ブタノール、sec-ブタノール、t-ブタノール、アセトン、メチルエチルケトン、エチレングリコール、プロピレングリコール、プロピレントリオール、酢酸、プロピオン酸等である。

【0066】又、グラフト化カーボンブラックの場合には、分散と同時に分散溶媒中の安定化を図るために添加剤を用いることが好ましい。添加剤としては、グラフト化剤のカウンターイオンを構成するカチオンとして、各種低級の有機第一級アミン、第二級アミン、第三級ア

ミン、第4級アミン等、アルカリ金属類、アルカリ土類金属等の無機イオン等、又アニオンとしては各種有機カルボン酸類、有機スルホン酸類、有機磷酸類、アミノカルボン酸類等を挙げることが出来る。又別の安定化用添加剤としては、各種界面活性剤を挙げることが出来る。界面活性剤としては、後述のPS版上への塗布時においてPS版の感光性画像形成層を侵さず、ハジキ等が生じない界面活性剤が選んで使用され、具体的には、各種カルボン酸塩、スルホン酸塩、硫酸エステル塩、磷酸塩等のアニオン性界面活性剤、脂肪族アミン塩及びその4級アンモニウム塩、芳香族4級アンモニウム塩、複素環4級アンモニウム塩等のカチオン性界面活性剤等が挙げられるが、好適には弗素系界面活性剤が使用される。

【0067】又、本発明のアニオン型自己水分散性樹脂の微小樹脂粒子が、水不溶性溶剤と共に水媒体中に分散した状態で、しかも必要樹脂量を含有している場合には、前述のアニオン型自己水分散性樹脂の微小樹脂粒子製造第二工程終了後、樹脂粒子を含有した水媒体をそのまま先に調整した顔料の調整液に添加して用いることが出来る。

【0068】一方、樹脂粒子が粉末状の微粒子として得た場合には、水及び／又は水に可溶な有機溶剤中に強制分散させて均一な溶液とした後、先に調整した顔料の調整液に添加して用いる。この時強制分散させるために、塩基が十分に中和されていない場合には、粒子相互間の凝集等の不都合が生じることが多い。このとき用いることのできる塩基としては、各種低級の有機第一級アミン、第二級アミン、第三級アミン、第4級アミン等、アルカリ金属類、アルカリ土類金属等の無機イオン等が好ましく用いられる。

【0069】次に所定量の弗素系界面活性剤をそのまま直接、又は水及び／又は水に可溶な有機溶剤に溶解し、先に調整した顔料と樹脂粒子の混合液に添加すれば良い。

【0070】尚、顔料の分散調整液と樹脂粒子分散調整液と弗素系界面活性剤溶液の混合添加順序については各種方式が考えられ、必ずしもここに記述した方法のみによる必要はなく、いずれの混合方法でも良い。

【0071】このようにして調整された感熱性組成物層塗布液は更に、塗布性向上のための塗布助剤、例えば、粘度調整のため各種天然水溶性高分子や合成水溶性高分子、水溶性の有機溶剤（メタノール、エタノール、イソプロパノール、n-プロパノール、ブタノール、sec-ブタノール、t-ブタノール、アセトン、メチルエチルケトン、エチレングリコール、プロピレングリコール、プロピレントリオール、酢酸、プロピオン酸等）、消泡剤（シリコーン系及び弗素系等）、各種界面活性剤（アニオン性、ノニオン性、カチオン性）等を添加することが出来る。

【0072】以上のようにして作製された感熱性組成物

層塗布液は、好ましくは塗布溶液中の固形成分が1～50重量%に調整された後、予め表面マット剤を取り除いたネガ型又はポジ型PS版の感光性画像形成層上に塗布される。塗布方法としては、回転塗布法、ワイヤーバー塗布法、ディップ塗布法、エアナイフ塗布法、ロール塗布法、ブレード塗布法、カーテン塗布法及びスプレー塗布法等を挙げることが出来る。

【0073】上記のようにして、ネガ型又はポジ型PS版の上に塗布された感熱性組成物層塗布液は、30～150°Cで10秒～10分間、熱風乾燥機、赤外線乾燥機等を使用して乾燥される。乾燥後の感熱性組成物層の塗布量は、0.5～3.5g/m²である。塗布量が0.5g/m²より少ない場合には、活性光線による全面露光に際して、感熱性組成物層によるマスク効果が十分でなく、塗布量が3.5g/m²を越える場合には高密度エネルギー光による書き込みに際して十分な熱量が得られず、第一現像において全ての感熱性組成物層が剥離し得る。

【0074】以上のようにして作製される本発明の平版印刷版原版は、当印刷業界では公知のPS版上に、感熱性組成物層をPS版のマスク層として塗設した構造をしている。該感熱性組成物層を「ネガ型PS版」の感光性画像形成層上に塗設した平版印刷原版においては、高密度エネルギー光により画像書き込みされた画像部分は溶融し、印刷版として使用される場合には非画線部となる。又、高密度エネルギー光により画像書き込みされた感熱性組成物の画像部分は後の全面UV露光時にマスクとして機能する。マスクの除去された部分のPS版の感光性画像形成層は全面UV露光により硬化し、印刷時の画線部となる。この場合の印刷原版は、高密度エネルギー光による書き込みの観点から、「ポジ型の平版印刷原版」ということが出来る。

【0075】一方、感熱性組成物層を「ポジ型PS版」の感光性画像形成層上に塗設した本発明の平版印刷原版においては、高密度エネルギー光により画像書き込みされた画像部分は、印刷版として使用される場合にはインキの着肉する画像部となり、この場合は「ネガ型の平版印刷原版」ということが出来る。

【0076】また、最上層にある感熱性組成物層のマスク効果により、ネガ型又はポジ型PS版への紫外線等によるカブリ現象を防ぐことができるため、本発明による平版印刷版原版は取扱い時において特別な安全光などの設備を必要とせず、通常の明室電灯光の下で作業が出来る利点を有している。

【0077】本発明の平版印刷版原版の基版として使用できるネガ型PS版について説明する。本発明の平版印刷版原版として使用できるネガ型PS版には特別の制限はなく、現在広く市場で市販されている、親水性表面を持つ支持体（現時点では表面が親水化処理を施されたアルミニウム基板が最も一般的）上にネガ型の感光性画像

形成層（画像露光部がインキ受容部）を塗設して成るネガ型PS版を使用することが出来る。

【0078】かかるネガ型感光性平版印刷版の光硬化性感光層に含有される感光性組成物の代表的なものとして次のものが挙げられる。

【0079】1) 感光性ジアゾ樹脂とバインダー樹脂とからなる感光性組成物：感光性ジアゾ樹脂としては、ジアゾジアリールアミンと活性カルボニル化合物との縮合物の塩に代表されるジアゾ樹脂があり、水に不溶性で有機溶媒に可溶性のものが好ましい。特に好適なジアゾ樹脂は、4-ジアゾジフェニルアミン、4-ジアゾ-3-メチルジフェニルアミン、4-ジアゾ-4'-メチルジフェニルアミン、4-ジアゾ-3'-メチルジフェニルアミン、4-ジアゾ-3-メチル-4'-エトキシジフェニルアミン、4-ジアゾ-3-メトキシジフェニルアミン等と、ホルムアルデヒド、パラホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、ベンズアルデヒド、4, 4'-ビス(メトキシメチル)ジフェニルエーテル等との縮合物の有機酸塩又は無機酸塩である。有機酸塩としては、例えば、メタンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、トルエンスルホン酸、キシレンスルホン酸、メシチレンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸、プロピルナフタレンスルホン酸、1-ナフトール-5-スルホン酸、2-ニトロベンゼンスルホン酸、3-クロロベンゼンスルホン酸、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン-5-スルホン酸、2, 4-ジヒドロキシベンゾフェノン、ベンゼンホスフィン酸等が挙げられ、無機酸としては、ヘキサフルオロ磷酸、テトラフルオロほう酸等が挙げられる。

【0080】他の感光性ジアゾ樹脂として、特開昭54-30121号に記載の主鎖にポリエステル基をもつジアゾ樹脂；特開昭61-273538号に記載の無水カルボン酸残基を有する重合体に水酸基を有するジアゾ化合物を反応してなるジアゾ樹脂；ポリイソシアネート化合物に水酸基を有するジアゾ化合物を反応してなるジアゾ樹脂等も使用することが出来る。

【0081】バインダー樹脂としては、例えば(メタ)アクリル酸(以下、アクリル酸とメタアクリル酸を総称して(メタ)アクリル酸と称す。)、(メタ)アクリル酸エステル共重合体、米国特許第4123276号に記載の酸価10~100を有するヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート及び(メタ)アクリロニトリル含有共重合体、特公昭57-43890号に記載の芳香族性水酸基を有する共重合体、特公昭57-51656号に記載の2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピル(メタ)アクリレート単位を有する重合体等の共重合体；エポキシ樹脂；ポリアミド樹脂；ハロゲン化ビニル、特にポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン；ポリ酢酸ビニル；ポリエステル；ホルマール樹脂、ブチラール樹脂等のアセタール樹脂；エスタンの商品名で米国グッドリッチ社よ

り販売されている可溶性ポリウレタン樹脂；ポリスチレン；スチレン-無水マレイン酸共重合体又はその半エステル；繊維素誘導体；シェラック；ロジン又はその変性体等を使用出来る。

【0082】2) 光架橋型樹脂を含む感光性組成物：光架橋型樹脂としては、水性アルカリ現像液に対して親和性を持つ光架橋型樹脂が好ましく、例えば、特公昭54-15711号に記載の桂皮酸基とカルボキシル基を有する共重合体；特開昭60-165646号に記載のフェニレンジアクリル酸残基とカルボキシル基を有するポリエステル樹脂；特開昭60-203630号に記載のフェニレンジアクリル酸残基とフェノール性水酸基を有するポリエステル樹脂；特公昭57-42858号に記載のフェニレンジアクリル酸残基とナトリウムイミノジスルホニル基を有するポリエステル樹脂；特開昭59-208552号に記載の側鎖にアジド基とカルボキシル基を有する重合体；特開昭62-78544号に記載の側鎖にマレイミド基を有する重合体等が使用出来る。

【0083】3) 付加重合性不飽和化合物と光重合開始剤を含む感光性組成物：標記感光性組成物としては、例えば、米国特許第2, 760, 863号、同3, 060, 023号、特開昭62-121448号等に記載の2個又はそれ以上の末端エチレン基を有する付加重合性不飽和化合物と光重合開始剤よりなる組成物がある。さらにバインダー樹脂として、前記1)に記載のバインダー樹脂、特開昭61-285449号に記載の側鎖に不飽和基を有する共重合体等が使用出来る。上記感光性組成物は、更に必要に応じて染料、顔料、安定剤、充填剤、架橋剤等を添加し、適當な溶媒に溶解して支持体上に塗布乾燥して通常0.5~5g/m²の感光層を有するネガ型感光性平版印刷とされる。

【0084】上記のネガ型感光性画像形成層の支持体としては、例えば、アルミニウム、亜鉛、銅、ステンレス、鉄等の金属板；ポリエチレンテレフタレート、ポリカーボネート、ポリビニルアセタール、ポリエチレン等のプラスチックフィルム；合成樹脂を溶融塗布あるいは合成樹脂溶液を塗布した紙やプラスチックフィルムに金属層を真空蒸着もしくはラミネートなどの技術により設けた複合材料等が挙げられる。これらのうち、特にアルミニウム及びアルミニウム被覆された複合支持体が望ましい。

【0085】アルミニウム支持体の表面は、保水性を高め、感光層との密着性を向上させる目的で表面処理されていることが望ましい。例えば、粗面化方法としてブラシ研磨法、ボール研磨法、電解エッティング、化学的エッティング、液体ホーニング、サンドblast等の方法及びこれらの組み合わせが挙げられ、特に電解エッティングの使用を含む粗面化方法が好ましい。

【0086】電解エッティングの際に用いられる電解浴としては、酸、アルカリ又はそれらの塩を含む水溶液あ

るいは有機溶剤を含む水性溶液が用いられ、これらのうちで特に塩酸、硝酸又はそれらの塩を含む電解液が好ましい。更に、粗面化処理の施されたアルミニウム板は、必要に応じて酸又はアルカリの水溶液にてデスマット処理される。こうして得られたアルミニウム板は、陽極酸化処理されることが望ましく、特に硫酸又は磷酸を含む浴で処理する方法が望ましい。

【0087】また、必要に応じて米国特許第2, 714, 066号、同3, 181, 461号に記載されている珪酸塩処理（珪酸ナトリウム、珪酸カリウム）、米国特許第2, 946, 638号に記載の弗化ジルコニウム酸カリウム処理、米国特許第3, 201, 247号記載のホスホモリブデート処理、英国特許第1, 108, 559号記載のアルキルチタネート処理、独国特許第1, 091, 433号記載のポリアクリル酸処理、独国特許第1, 134, 093号や英国特許第1, 230, 447号に記載されているポリビニルホスホン酸処理、特公昭44-6409号公報に記載されているホスホン酸処理、米国特許第3, 307, 951号に記載のフィチン酸処理、特開昭58-16893号や特開昭58-18291号に記載の親水性有機高分子化合物と2価の金属との塩による処理、特開昭59-101651号に記載のスルホン酸基を有する水溶性重合体の下塗りによって親水化処理を行ったもの、特開昭60-64352号に記載の酸性染料による着色を行ったもの、米国特許第3, 658, 662号記載のシリケート電着などの処理を行うことが出来る。

【0088】又、砂目立て処理および陽極酸化後、封孔処理を施したものも好ましい。かかる封孔処理は熱水及び無機塩又は有機塩を含む熱水溶液への浸漬ならびに水蒸気浴等によって行われる。

【0089】本発明に使用するネガ型PS版は、公知の技術により上記の支持体上にネガ型感光性組成物層を塗布し乾燥することにより製造される。塗布方法としては、回転塗布法、ワイヤーバー塗布法、ディップ塗布法、エアーナイフ塗布法、ロール塗布法、ブレード塗布法、カーテン塗布法、及びスプレー塗布法等を挙げることが出来る。このようにして塗布されたネガ型感光性組成物層は、40～150°Cで30秒～10分間、熱風乾燥機、赤外線乾燥機等を用いて乾燥される。

【0090】本発明の平版印刷版原版の基版として使用できるポジ型PS版について説明する。本発明の平版印刷版として使用できるポジ型PS版には特別の制限はなく、現在広く市場で市販されている、親水性表面を持つ支持体（現時点では表面が親水化処理を施されたアルミニウム基板が最も一般的）上にポジ型の感光性画像形成層（画像非露光部がインキ受容部）を塗設して成るポジ型PS版を使用することができる。

【0091】本発明の平版印刷版原版に使用することのできるポジ型感光性平版印刷版の光硬化性感光層に含有

される感光性組成物の代表的なものとして次のものがあげられる。

【0092】本発明の平版印刷版原版に使用することのできるポジ型PS版の感光層組成物の代表的なものとしてo-キノンジアジド化合物や酸分解性のエーテル化合物、エステル化合物等が挙げられる。o-キノンジアジド化合物の具体例としては、特開昭47-5303号、同48-63802号、同48-63803号、同49-38701号、同56-1044号、同56-1045号、特公昭41-11222号、同43-28403号、同45-9610号、同49-17481号、米国特許2, 797, 213号、同3, 046, 120号、同3, 188, 210号、同3, 454, 400号、同3, 544, 323号、同3, 573, 917号、同3, 674, 495号、同3, 785, 825号、英国特許1, 227, 602号、同1, 251, 345号、同1, 267, 005号、同1, 329, 888号、同1, 330, 932号、独国特許854, 890号等があり、酸分解性化合物の例としては、特開昭60-37549号、同60-10247号、同60-3625号等に記載されているものを挙げることが出来る。これらの化合物を単独あるいは組合わせて感光成分とした感光材料に対して、少なくとも本発明を好ましく適用することができる。これらの感光成分には芳香族ヒドロキシ化合物のo-キノンジアジドカルボン酸エステル及び芳香族アミノ化合物のo-キノンジアジドスルホン酸又はo-キノンジアジドカルボン酸アミドが含まれ、又、これらo-キノンジアジド化合物を単独で使用したもの、及びアルカリ可溶性樹脂と混合しこの混合物を感光層として設けたものが含まれる。

【0093】アルカリ可溶性樹脂には、ノボラック型フェノール樹脂が含まれ、具体的にはフェノールホルムアルデヒド樹脂、クレゾールホルムアルデヒド樹脂、フェノールクレゾール混合ホルムアルデヒド樹脂、クレゾールキシレノール混合ホルムアルデヒド樹脂等が含まれる。更に特開昭50-125806号に記載されているように、上記のようなフェノール樹脂と共に、t-ブチルフェノールホルムアルデヒド樹脂のような炭素数3～8のアルキル基で置換されたフェノール又はクレゾールとホルムアルデヒドとの縮合物とを併用したものも適用できる。o-キノンジアジド化合物を感光成分とする感光層には、必要に応じてさらに染料、可塑剤、プリントアウト性能を与える成分等の添加剤を加えることが出来る。o-キノンジアジド化合物を感光成分とする感光層の単位面積当りの量は好ましくは0.5～7g/m²の範囲について本発明を適用できる。

【0094】上記のポジ型感光性画像形成層の支持体としては、ネガ型感光性画像形成層の支持体として作製された表面が親水化処理された基板と同様の基板を使用することができる。即ち、好ましくはアルミニウム及びア

ルミニウム被覆された複合支持体表面に、保水性を高め、感光層との密着性を向上させる目的で表面処理を行う。例えば、粗面化方法としてブラシ研磨法、ポール研磨法、電解エッチング、化学的エッチング、液体ホーニング、サンドブラスト等の方法及びこれらの組み合わせが挙げられ、特に電解エッチングの使用を含む粗面化方法が好ましい。更に、粗面化処理の施されたアルミニウム板は、必要に応じて酸又はアルカリの水溶液にてデスマット処理され、陽極酸化処理されることが望ましく、特に硫酸又は磷酸を含む浴で処理する方法が望ましい。又更に、必要に応じて、前記のネガPS版の基板処理で記述した珪酸塩処理、フタルジルコニウム酸カリウム処理、ホスホモリブデート処理、アルキルチタネット処理、ポリアクリル酸処理、ポリビニルホスホン酸処理、ホスホン酸処理、フィチン酸処理、親水性有機高分子化合物と2価の金属との塩による処理、スルホン酸基を有する水溶性重合体の下塗りによって親水化処理を行ったもの、酸性染料による着色を行ったもの、シリケート電着等の後処理を施すことも好ましい。又、砂目立て処理及び陽極酸化後、封孔処理を施したものも同様に好ましい。かかる封孔処理は熱水及び無機塩又は有機塩を含む熱水溶液への浸漬ならびに水蒸気浴等によって行われる。

【0095】本発明に使用するポジ型PS版は、公知の技術により上記の支持体上にポジ型感光性組成物層を塗布し乾燥することにより製造される。塗布方法としては、回転塗布法、ワイヤーバー塗布法、ディップ塗布法、エアーナイフ塗布法、ロール塗布法、ブレード塗布法、カーテン塗布法、及びスプレー塗布法等を挙げることができる。このようにして塗布されたポジ型感光性組成物層は、40～150°Cで30秒～10分間、熱風乾燥機、赤外線乾燥機等を用いて乾燥される。

【0096】次に本発明の平版印刷版原版を使用して、印刷刷版を作製する方法について説明する。

【0097】本発明の平版印刷版原版は、コンピューターなどからのデジタル画像情報を基に、高密度エネルギー光を使用して直接版上に画像書き込みができる、いわゆるコンピューターツープレート(CTP)版である。本発明の平版印刷版原版に画像を形成することのできる高密度エネルギー光光源としては、発振波長が300～950nmの各種半導体レーザー、炭酸ガスレーザー(発振波長：10.6nm)、YAGレーザー(発振波長：532nm・1064nm)、エキシマレーザー(発振波長：193nm・308nm・351nm)アルゴンレーザー(発振波長：488nm)等があり、何れの場合も、光源の特定波長を吸収し熱に変換でき得る適当な顔料を前述した顔料の中から選び、感熱性組成物層に添加することにより使用できる。

【0098】本発明の感熱性組成物層は、高密度エネルギー光により画像を書き込まれた後、第一現像において

非画像部が湿式法により除去される。この際使用される現像液(以下第一現像液)は、アルカリ剤を含有したアルカリ性水溶液である。

【0099】本発明の第一現像に用いる現像液としては、珪酸ナトリウム、珪酸カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、第三リン酸ナトリウム、第二リン酸ナトリウム、第三リン酸アンモニウム、第二リン酸アンモニウム、メタ珪酸ナトリウム、重炭酸ナトリウム、アンモニア水等のような無機アルカリ剤及びテトラアルキルアンモニウムハイドライド等の様な有機アルカリ剤の水溶液が適当であり、それらの濃度が0.005～20重量%好ましくは0.01～5重量%になるように添加される。

【0100】又、第一現像液には必要に応じ、アニオン性界面活性剤、ノニオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤、両性界面活性剤、弗素系界面活性剤及びシリコーン系界面活性剤等の各種界面活性剤やアルコール類等の水溶性有機溶剤を加えることもできる。

【0101】第一現像液としては、実用上は通常市販されているポジ用の現像液を1～200倍に希釀して使用することが出来る。必要に応じポジ及びネガ両用の現像液を希釀して用いて現像することも可能である。

【0102】本発明における第一現像の処理方法は、条件として温度15～40°C、時間は1秒～2分間、高密度エネルギー光による露光済みの本発明による平版印刷版原版を第一現像液に浸漬し、その後、水洗することにより行われる。必要に応じ、軽く表面を擦る等しても良い。また、第一現像液を充填した自動現像機等の使用も効果的である。

【0103】以上の第一現像処理が終了した後に、ネガ型又はポジ型の感光性画像形成層上に、感熱性組成物層に書き込まれた画像がマスク画像として形成される。そこで更に、第一現像が終了した本発明の平版印刷版原版に、活性光線による全面露光が行われる。この全面露光により、マスク画像が下層のネガ型又はポジ型の感光性画像形成層に転写されることになる。活性光源としては、通常当業界でプリンター等に使用されている活性光源であり、例えば水銀灯、メタルハライドランプ、キセノンランプ、ケミカルランプ、カーボンアーク灯等がある。又、プリンター等の機器に関しても、既に当業界では公知の各種プリンターをそのまま利用することができる。

【0104】本発明の平版印刷版原版の感熱性組成物層に高密度エネルギー光により画像を書き込み、第一現像処理を行い、活性光線による全面露光を終わった段階では、感熱性組成物層の画像を転写されたネガ型又はポジ型PS版の表面上に画像様の感熱性組成物層が付着した状態になっている。このPS版表面に付着している感熱性組成物層は、印刷の段階まで付着残存していると、印刷物の中に不規則に混入し、印刷物の汚れとなってしま

う。そこで予め、印刷刷版となる前に除去する必要があるが、残存する感熱性組成物層はネガ型又はポジ型PS版の現像処理（第二現像）を行うことにより、PS版の非画像部組成物層と同時に剥離除去することができる。

【0105】本発明による第二現像は、一般のネガ型又はポジ型PS版の現像作業手順と同様の作業手順に従つて行うことができる。即ち、ネガ型PS版の上に感熱性組成物層を塗設して成る本発明のポジ型平版印刷版原版の場合には、第二現像処理として通常のネガ型PS版の現像処理と全く同じ現像処理を行えば良い。

【0106】即ち、ネガ型PS版現像用として用いられるアルカリ剤の具体例としては、珪酸ナトリウム、珪酸カリウム、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化リチウム、第二又は第三磷酸のナトリウム又はアンモニウム塩、メタ珪酸ナトリウム、炭酸ナトリウム、アンモニア等の無機アルカリ剤、モノ、ジ、又はトリメチルアミン、モノ、ジ、又はトリエチルアミン、モノ又はジイソブロピルアミン、n-ブチルアミン、モノ、ジ、又はトリエタノールアミン、モノ、ジ、又はトリイソプロパノールアミン、エチレンジイミン、エチレンジイミン等の有機アミン化合物類が挙げられる。

【0107】これらのアルカリ剤の含有量は、0.005～10重量%で、好ましくは0.05～5重量%である。0.005重量%より少ないと現像が不良となり、10重量%より多いと第二現像に際してネガ型感光性画像形成層を侵すなどの悪影響を及ぼす。

【0108】ネガ型PS版用現像液には有機溶剤を添加しても良く、その具体例として、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、酢酸アミル、酢酸ベンジル、エチレングリコールモノブチルアセテート、乳酸ブチル、レブリン酸ブチル、エチルブチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサン、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールベンジルエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテル、ベンジルアルコール、メチルフェニルカルビノール、n-アミルアルコール、メチルアミルアルコール、キシレン、メチレンジクロライド、エチレンジクロライド、モノクロルベンゼン等を挙げることが出来る。

【0109】これら有機溶剤の含有量は、20重量%以下であり、好ましくは10重量%以下である。

【0110】さらにまた、ネガ型PS版用現像液中には必要に応じて、亜硫酸リチウム、亜硫酸ナトリウム、亜硫酸カリウム、亜硫酸マグネシウム等の水溶性亜硫酸塩、アルカリ可溶性ピラゾロン化合物、アルカリ可溶性チオール化合物、メチルレゾルシン等のヒドロキシ芳香族化合物、ポリ燐酸塩、アミノポリカルボン酸類等の硬水軟化剤、イソプロピルナフタレンスルホン酸ナトリウム、n-ブチルナフタレンスルホン酸ナトリウム、N-メチル-N-ペントデシルアミノ酢酸ナトリウム、ラウリルサルフェートナトリウム塩等のアニオン界面活性剤

や両性界面活性剤、消泡剤等を用いることが出来る。

【0111】本発明に用いるネガ型PS版用現像液の組成に関しては、上記の組成のものが使用されるが、実用上は市販されているネガ型PS版の現像処理に用いられるネガ用現像液を用いることができる。市販されている濃縮タイプのネガ用現像液を1～20倍に希釀したものが、本発明によるポジ型平版印刷版原版の第二現像の現像液として使用可能である。

【0112】本発明によるポジ型平版印刷版原版の第二現像の現像処理条件は、温度15℃～40℃、時間は1秒～2分間であり、活性光線による全面露光済みのポジ型平版印刷版原版を第二現像液に浸漬し、その後、水洗することにより行われる。必要に応じ、軽く表面を擦る等しても良い。この時、残存感熱性組成物層から成るマスク層は、第二現像処理において剥離除去される。また、第二現像液を充填した自動現像機等の使用も効果的である。

【0113】一方、ポジ型PS版の上に感熱性組成物層を塗設して成る本発明のネガ型平版印刷版原版の場合には、第二現像処理として通常のポジ型PS版の現像処理と同様の現像処理を行えば良い。即ち、第二現像の現像処理条件は、温度15～40℃、時間は1秒～2分間であり、第二現像液としては、実用上通常市販されているポジ用の現像液あるいはポジ及びネガ両用の現像液が何れも使用することが出来、必要に応じ若干の有機溶剤等の添加物を添加して現像しても良い。この第二現像処理において、残存感熱性組成物層から成るマスク層は、第二現像処理中に剥離除去される。

【0114】本発明のネガ型平版印刷版原版用の第二現像に用いる現像液としては、珪酸ナトリウム、珪酸カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、第三リン酸ナトリウム、第二リン酸ナトリウム、第三リン酸アンモニウム、第二リン酸アンモニウム、メタ珪酸ナトリウム、重炭酸ナトリウム、アンモニア水等の無機アルカリ剤及びテトラアルキルアンモニウムハイドライド等の有機アルカリ剤の水溶液が適当であり、それらの濃度が0.1～20重量%、好ましくは0.5～10重量%になるように添加される。

【0115】また、上記第二現像液には必要に応じて、アニオン性界面活性剤、ノニオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤、両性界面活性剤、弗素系界面活性剤等の各種界面活性剤やアルコール類等の水溶性有機溶剤を加えることもできる。

【0116】又、本発明の平版印刷版原版の基版として使用されるポジ型PS版の第二現像液には必要に応じて、該ポジ型PS版を浸食しない範囲で、若干の有機溶剤を添加しても良い。その具体例としては、例えば、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、酢酸アミル、酢酸ベンジル、エチレングリコールモノブチルアセテート、乳酸ブチル、レブリン酸ブチル、エチルブチルケトン等を挙げることが出来る。

ン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサン、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールベンジルエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテル、ベンジルアルコール、メチルフェニルカルビノール、n-アミルアルコール、メチルアミルアルコール、キシレン、メチレンジクロライド、エチレンジクロライド、モノクロルベンゼン等を挙げることができ、使用量としては5重量%以下である。

【0117】第二現像を終えた本発明の平版印刷版原版は、水洗及び／又は水系の不感脂化剤による処理が施される。水系の不感脂化剤としては、例えば、アラビアゴム、デキストリン、カルボキシメチルセルロース等の水溶性天然高分子；ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリアクリル酸等の水溶性合成高分子等の水溶液が挙げられ、必要に応じ、これらの水系の不感脂化剤に酸や界面活性剤等が加えられる。その後不感脂化後乾燥し、印刷刷版として印刷に使用される。

【0118】本発明による平版印刷版原版を使用して、良好な印刷刷版を作製する好ましい方法としては、まず、本発明による平版印刷版原版をYAGレーザーや赤外線半導体レーザーなどの高密度エネルギー光を光源とした画像露光機に装着し、コンピューターからのデジタル情報を直接本発明の平版印刷版原版上に画像書き込みを行うことである。この際、本発明による平版印刷版原版は露光の前後の取扱いにおいて、特別の安全光を必要とせず通常室内光の下で作業を進めることができるという特徴を持っている。

【0119】次いで、市販されているポジ型PS版用現像液を希釈して得られる第一現像液を用いて第一現像を行い、非画像部を除去する。引き続き、通常のPS版の焼き付け等に使用されている活性光線を装着したプリンタ等による全面露光を実施する。この際の露光条件は、本発明の平版印刷版原版の基版として使用されているネガ型又はポジ型PS版の露光条件と通常は同じである。

【0120】活性光線により全面露光された後、本発明の平版印刷版原版は市販のネガ型PS版用現像液又はポジ型PS版用現像液を用いて第二現像処理が行われる。このときの現像条件は、本発明の平版印刷版原版の基版に使用されているネガ型又はポジ型PS版の現像条件と通常は同じでよい。但し、ポジ型PS版用の現像液には必要に応じて、若干の有機溶剤を添加して使用する場合がある。尚、画像様となつた感熱性組成物層を除去する必要があるが、第二現像処理中において剥離除去される。その後、水洗及び／又は水系の不感脂化剤により処理を施した後乾燥して印刷刷版を得ることができる。

【0121】尚、第一現像以下の工程は一工程ずつ実施しても差し支えないが、実用的にはこれら作業を一貫して行うことのできる自動現像機を使用するのが作業工程が容易であり、好ましい。

【0122】

【実施例】次ぎに本発明を実施例によりさらに詳しく具体的に説明するが、もとより本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

【0123】【参考実施例1：アクリルポリマー微粒子の合成例】攪拌装置、還流装置、温度計付き乾燥窒素導入管、滴下装置を備えた1Lの四つ口フラスコにメチルエチルケトンの400部を仕込み、80°Cに昇温した。スチレンの80部、メタクリル酸メチルの238.9部、メタクリル酸の24.5部、アクリル酸ブチルの56.6部、パープチル〇「日本油脂（株）製の重合開始剤の商品名」の8部をよく混合した溶液を2時間かけて滴下した。8時間攪拌後、パープチル〇の0.5部を加え、更に、8時間攪拌することにより、乾燥固体分比49.5%、酸価39.1、数平均分子量20000なるアクリルポリマーを得た。乾燥固体分比は、試料溶液約1部を秤量するとともに、120°Cで1時間乾燥後の試料を秤量し、その質量比により求めた。数平均分子量はGPCにより測定し、ポリスチレン換算の分子量で記した。酸価は、所定量の試料溶液を秤量し、濃度既知の水酸化カリウムのメタノール溶液で滴定して求めた。

【0124】上記のアクリルポリマーの溶液100部をトリエチルアミンの2.71部で中和し、攪拌しながら水を滴下した。プレポリマー溶液は徐々に増粘し、約150部の水を滴下した辺りから著しく粘度が低下して転相が完了した。さらに150部の水を加えた後、得られた分散液を30°Cに加熱して、有機溶剤ならびに余剰の水を減圧除去することによって、乾燥固体分比33.7%、平均粒径120nmのアクリルポリマー微粒子の水分散体が得られた。粒径は、レーザードップラー式粒度分布計マイクロトラックUPA-150で測定した。

【0125】【参考実施例2：ポリエステル微粒子の合成例】攪拌装置、精溜管、乾燥窒素導入管、温度計を備えた2Lの四つ口フラスコに、テレフタル酸の397.6部、イソフタル酸の397.6部、エチレンギコールの144.9部、ネオペンチルギコールの243.6部を仕込み、160°Cまで昇温した。ジブチル錫オキサイドの0.5部を加えて260°Cまで6時間かけて昇温しながら脱水反応を行った後、精溜管をデカンターに代えるとともにキシレンの30部を加えて、260°Cで水を共沸除去しながら更に4時間攪拌した。最後に、降温してメチルエチルケトンの500部で希釈して、酸価19.3、乾燥固体分比65.5%の両末端にカルボキシル基を有するポリエステルが得られた。酸価は、所定量の試料溶液を秤量し、濃度既知の水酸化カリウムのメタノール溶液で滴定して求めた。乾燥固体分比は、試料溶液約1部を秤量するとともに、120°Cで、1時間乾燥後の試料を秤量し、その質量比により求めた。

【0126】上記ポリエステルの溶液100部にメチルエチルケトン30部を加え、トリエチルアミン2.36

部で中和し、攪拌しながら水を滴下した。プレポリマー溶液は徐々に増粘し、約150部の水を滴下した辺りから著しく粘度が低下して転相が完了した。更に150部の水を加えた後、得られた分散液を30°Cに加熱して、有機溶剤ならびに余剰の水を減圧除去することにより、乾燥固体分比30.0%、平均粒径300nmのポリエステル微粒子の水分散体を得た。粒径は、レーザードップラー式粒度分布計マイクロトラックUPA-150で測定した。

【0127】【参考実施例3：ポリウレタン微粒子の合成例】攪拌装置、還流装置、乾燥窒素導入管、温度計を備えた1Lの四つロフラスコに「バーノックDN-980」【大日本インキ化学工業（株）製のポリイソシアネートの商品名】の533部、2.2-ビス（ヒドロキシメチル）プロピオン酸の33.5部、ジブチル錫ジラウレートの0.05部及び酢酸エチルの300部を加え、80°Cで3時間攪拌することによって乾燥固体分比が50.0%、NCO含有率6.80%なるポリウレタンプレポリマーの溶液が得られた。NCO（イソシアネート基）含有率は、所定量の試料溶液を秤量し、測定するイソシアネート基より過剰の濃度既知のジーブチルアミンの酢酸エチル溶液を一定量加えて反応せしめ、過剰のジーブチルアミンを濃度既知の塩酸水溶液で逆滴定することによって求めた。

【0128】上記ポリウレタンプレポリマーの溶液100部にメチルエチルケトンの30部を加え、トリエチルアミンの3.50部で中和し、攪拌しながら水を滴下した。プレポリマー溶液は徐々に増粘し、約150部の水を滴下した辺りから著しく粘度が低下して転相が完了した。さらに150部の水を加えた後、ジエチレントリアミンの2.51部を50部の水に溶解した水溶液を攪拌しながらゆっくりと加えた。次いで、得られた分散液を30°Cに加熱して、有機溶剤ならびに余剰の水を減圧除去することによって、乾燥固体分比33.5%、平均粒径78nmのウレタン微粒子の水分散体が得られた。粒径は、レーザードップラー式粒度分布計マイクロトラックUPA-150で測定した。所定量の試料溶液を秤量し、濃度既知の水酸化カリウムのメタノール溶液で滴定して求めたウレタン微粒子の酸価は、31.2であった。

【0129】【実施例1】カーボンブラックCWA（アクリル酸樹脂でグラフト化されたカーボンブラック；カーボンブラック含有量55重量%；チバガイギー社製）30.0g、蒸留水45.0g、イソプロピルアルコール60.0g及びアンモニア水（NH₃として28~30重量%含有）15.0gを、カッタC20装着のホモジナイザーHG30（日立製作所社製）にて10分間攪拌粉碎した後、15マイクロメートルのフィルターを通して濾過してカーボンブラックCWAの分散液を得た。この分散液は固体分を21.0重量%含有していた。

【0130】参考実施例1で得たアクリル微粒子の水分散体36.0gに攪拌しながらカーボンブラックCWA分散液30.0g、蒸留水75.0g、メタノール30.0g及び弗素系界面活性剤としてメガファックF-177（大日本インキ化学工業社製）0.02gをこの順番で加え、更に室温にて10分間攪拌して塗布液とした。

【0131】予めマット剤を除去したポジ型PS版HP（ポリクロームジャパン社製）の上に、先の塗布液をロッド番号#9のワイヤーバーを用いて塗布し、50°C3分間乾燥し、本発明の平版印刷版原版1を得た。塗布量は1.3g/m²である。

【0132】平版印刷版原版1を用い、赤外線半導体レーザーを搭載した露光機トレンドセッター3244F（クレオ社製）にて画像露光を行った後、ポジ用PS版現像液PD-1（ポリクロームジャパン社製）1:25希釈溶液を用い手現像にて25°C、10秒間の条件で第一現像を行い、水洗、乾燥した。次にPS版用プリンタ-P-806-G（大日本スクリーン社製）にて35カウントの露光を行った。次いでポジ用PS版現像液PD-1（ポリクロームジャパン社製）1:8希釈溶液にベンジルアルコールを0.5重量%添加した第二現像液を用いて30°C、12秒間で第二現像処理を行った。このときマスク画像は全て現像と同時に剥離された。更に、水洗後、ガム液UG1（ポリクロームジャパン社製）処理を施して乾燥し、印刷版原版1を得た。以上の作業はいずれも明室下で行われた。

【0133】【実施例2】ブラックカラー用カーボンブラックHCF30.0g、蒸留水45.0g、イソプロピルアルコール60.0g及びテトラエチルアンモニウムハイドロキサイド10%水溶液45.0gを、カッタC20装着のホモジナイザーHG30（日立製作所社製）にて10分間攪拌粉碎した後、15マイクロメートルのフィルターにて濾過し、カーボンブラックの分散液を得た。この分散液は固体分を22.2重量%含有していた。

【0134】参考実施例2のポリエステル微粒子の水分散体40.0gに攪拌しながらカーボンブラック分散液35.0g、蒸留水240.0g及び弗素系界面活性剤としてメガファックF-470（大日本インキ化学工業社製）を0.8重量%含有したメタノール溶液100.0gをこの順番で加え、さらに室温にて10分間攪拌して塗布液とした。

【0135】予めマット剤を除去したポジ型PS版HP（ポリクロームジャパン社製）の上に、塗布液をロッド番号#16のワイヤーバーを用いて塗布し、50°C3分間乾燥し、本発明の平版印刷版原版2を得た。塗布量は1.5g/m²である。

【0136】平版印刷版原版2を用い、赤外線半導体レーザーを搭載した露光機トレンドセッター3244F

(クレオ社製)にて画像露光を行った後、ポジ用PS版現像液PD-1(ポリクロームジャパン社製)1:25希釈溶液を用い手現像にて25°C、10秒間の条件で第一現像を行い、水洗、乾燥した。次にPS版用プリンターパーP-806-G(大日本スクリーン社製)にて35カウントの露光を行った。次いでポジ用PS版現像液PD-1(ポリクロームジャパン社製)1:8希釈溶液にベンジルアルコール0.5重量%を加えた第二現像液を用いて30°C、12秒間で第二現像処理を行った。この時、マスク画像は現像中に全て剥離除去された。更に、水洗後、ガム液UG1(ポリクロームジャパン社製)処理を施して乾燥し、印刷刷版2を得た。以上の作業はいずれも明室下で行われた。

【0137】〔参考実施例4；ポジ型PS版印刷刷版の作製〕黄色安全灯の下、トレンドセッターで描いた画像と同じ画像を書き出したフィルムを用い、P-806-Gプリンタ(大日本スクリーン社製)にて35カウントでポジ型PS版HP(ポリクロームジャパン社製)に密着焼き付けを行い、現像液PD1(ポリクロームジャパン社製)(1:8希釈)及びフィニッシングガムPF2(ポリクロームジャパン社製)を充填した自動現像機PD-912P(大日本スクリーン社製)にて30°C、12秒の条件で現像し、乾燥して比較印刷刷版1を得た。

【0138】〔参考実施例5；印刷テスト1〕標準となる従来法に従って作製された比較印刷刷版1と、本発明による印刷刷版1及び2とを印刷機RZK(ローランド社製)に3面付けし、インキGEOS-G紅N(大日本インキ化学工業社製)、湿し水NA108W(大日本インキ化学工業社製)1:50希釈、用紙ロイヤルコート(王子製紙社製)を用いて5万部の印刷テストを実施した。印刷物の評価項目としては、網点(2%、50%、98%)の太り、細り、付き具合、マイクロラインの付き具合、水幅、汚れ戻り、インキの着肉状況、刷りだし状況、印刷物濃度変化、地汚れ状況等であるが、印刷刷版1及び2の印刷物にはパンディング等の問題は見られず、5万枚印刷後における印刷物評価項目においても標準となる従来法に従って作製された比較印刷刷版1による印刷物と全く同等の評価を得た。

【0139】〔実施例3〕参考実施例1のアクリルポリマー微粒子の分散体40.0gに攪拌しながら実施例2で作製したカーボンブラック分散液35.0g、蒸留水60.0g、及び弗素系界面活性剤としてメガファックF-470(大日本インキ化学工業社製)を1.25重量%含有したメタノール溶液65.0gをこの順番で加え、さらに室温にて10分間攪拌して塗布液とした。

【0140】予めマット剤を除去したネガ型PS版NN-2(ポリクロームジャパン社製)の上に、塗布液をロッド番号#9のワイヤーバーを用いて塗布し、80°C2分間乾燥し、本発明の平版印刷版原版3を得た。塗布量

は1.3g/m²である。

【0141】平版印刷版原版3を用い、赤外線半導体レーザーを搭載した露光機トレンドセッター3244F(クレオ社製)にて画像露光を行った後、ポジ用PS版現像液PD-1(ポリクロームジャパン社製)1:70希釈溶液を用い手現像にて25°C、10秒間の条件で第一現像を行い、水洗、乾燥した。次にPS版用プリンターパーP-806-G(大日本スクリーン社製)にて35カウントの露光を行った。次いでネガ用PS版現像液ND-1(ポリクロームジャパン社製)1:3希釈溶液を用いて30°C、19秒間で第二現像処理を行った。この時、マスク画像は現像中に全て剥離除去された。更に、水洗後、ガム液UG1(ポリクロームジャパン社製)処理を施して乾燥し、印刷刷版3を得た。以上の作業はいずれも明室下で行われた。

【0142】〔実施例4〕参考実施例3で得られたポリウレタン微粒子の分散体36.0gに攪拌しながら実施例1で作製したカーボンブラックCWA分散液30.0g、蒸留水74.0g及び弗素系界面活性剤としてメガファックF-177(大日本インキ化学工業社製)0.7重量%含有したメタノール溶液30.0gをこの順番で加え、さらに室温にて10分間攪拌して塗布液とした。

【0143】予めマット剤を除去したネガ型PS版NN-2(ポリクロームジャパン社製)の上に、塗布液をロッド番号#9のワイヤーバーを用いて塗布し、80°C2分間乾燥し、本発明の平版印刷版原版4を得た。塗布量は1.3g/m²である。

【0144】平版印刷版原版4を用い、赤外線半導体レーザーを搭載した露光機トレンドセッター3244F(クレオ社製)にて画像露光を行った後、ポジ用PS版現像液PD-1(ポリクロームジャパン社製)1:70希釈溶液を用い手現像にて25°C、10秒間の条件で第一現像を行い、水洗、乾燥した。次にPS版用プリンターパーP-806-G(大日本スクリーン社製)にて35カウントの露光を行った。次いでネガ用PS版現像液ND-1(ポリクロームジャパン社製)1:3希釈溶液を用いて30°C、19秒間で第二現像処理を行った。この時、マスク画像は現像中に全て剥離除去された。更に、水洗後、ガム液UG1(ポリクロームジャパン社製)処理を施して乾燥し、印刷刷版4を得た。以上の作業はいずれも明室下で行われた。

【0145】〔参考実施例6；ネガ型PS版印刷刷版の作製〕黄色安全灯の下、トレンドセッターで描いた画像と同じ画像を書き出したフィルムを用い、P-806-Gプリンタ(大日本スクリーン社製)にて35カウントでネガ型PS版NN-2(ポリクロームジャパン社製)に密着焼き付けを行い、現像液ND1(ポリクロームジャパン社製)(1:3希釈)およびフィニッシングガムNF2(ポリクロームジャパン社製)を充填した自

動現像機 P D - 9 1 2 P (大日本スクリーン社製) にて 30°C、19秒の条件で現像し、乾燥して比較印刷刷版 2を得た。

【0146】【参考実施例7；印刷テスト2】比較印刷刷版2と本発明による印刷刷版3及び4とを印刷機R Z K (ローランド社製) に3面付けし、インキG E O S - G 紅N (大日本インキ化学工業社製) 、湿し水N A 10 8W (大日本インキ化学工業社製) 1:50希釀、用紙ロイヤルコート (王子製紙社製) を用いて5万部の印刷テストを実施した。印刷物の評価項目は、網点(2%、50%、98%)の太り、細り、付き具合、マイクロラインの付き具合、水幅、汚れ戻り、インキの着肉状況、刷りだし状況、印刷物濃度変化、地汚れ状況等であるが、印刷刷版3及び4の印刷物にはバンディング等の問題は見られず、5万枚印刷後に於ける印刷物評価項目に

おいても標準となる従来法で作製された比較印刷刷版2による印刷物と全く同等の評価を得た。

【0147】

【発明の効果】光を吸収し熱を発生する物質、酸価が10~300でかつ平均粒子径が0.005~15マイクロメートルのアニオン型自己分散性樹脂粒子及び弗素系界面活性剤を含有する感熱性組成物を、通常のネガ型PS版又はポジ型PS版上に塗設した本発明による平版印刷版原版は、コンピューターからのデジタル情報に基づく高エネルギー光による画像様露光、アルカリ水溶液による第一現像、活性光線による全面露光、ネガ用又はポジ用現像液による第二現像、後処理等の工程処理を行うことにより、従来のPS版から作製された印刷刷版と印刷特性が変わらない印刷刷版を容易に得ることができた。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 6

識別記号

F I

G 03 F 7/11

G 03 F 7/11

(72) 発明者 田代 南征

千葉県袖ヶ浦市長浦駅前7-4-6